






**WATER- AND OIL-REPELLENT COMPOSITION****Publication number:** WO02088272**Publication date:** 2002-11-07**Inventor:** SUGIMOTO SHUICHIRO (JP); MAEKAWA TAKASHIGE (JP)**Applicant:** ASahi GLASS CO LTD (JP); SUGIMOTO SHUICHIRO (JP); MAEKAWA TAKASHIGE (JP)**Classification:**

**- International:** C08F220/12; C08F220/22; C08F220/24; C08F220/36; C08K5/00; C08L33/06; C08L33/14; C08L33/16; C09K3/18; D06M15/263; D06M15/277; D06M15/356; D06M15/576; D06M23/10; C08F220/00; C08K5/00; C08L33/00; C09K3/18; D06M15/21; D06M15/37; D06M23/00; (IPC1-7): C09K3/18; D06M15/277; D21H19/20




**- European:** C08F220/24; C09K3/18; D06M15/263; D06M15/277; D06M15/356N; D06M15/576; D06M23/10

**Application number:** WO2002JP03956 20020419**Priority number(s):** JP20010127977 20010425**Also published as:**

 EP1394232 (A1)  
 US6933338 (B2)  
 US2004087695 (A1)  
 JP2002322465 (A)  
 CN1503833 (A)

more &gt;&gt;

**Cited documents:**

 EP0898011  
 JP2001107031  
 JP2000256302

**Report a data error here****Abstract of WO02088272**

A water- and oil-repellent composition excellent in endurance, safety and environmental conservation, which comprises a polymer (A) comprising repeating units derived from a polyfluoroalkyl-bearing (meth)acrylate, those derived from an alkyl (meth)acrylate wherein the alkyl group has 1 to 12 carbon atoms, those derived from an alkyl (meth)acrylate wherein the alkyl group has 16 to 22 carbon atoms, and those derived from a specific compound bearing a blocked isocyanate group, an aqueous medium (B), and a surfactant (C) at a (A):(B):(C) mass ratio of 100:100-500:1-10.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 11 月 7 日 (07.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/088272 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 3/18,  
D06M 15/277, D21H 19/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03956
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 19 日 (19.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-127977 2001 年 4 月 25 日 (25.04.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)  
[JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目  
1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉本 修一郎
- (54) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒  
101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 烏  
本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,  
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,  
PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

[続葉有]

(54) Title: WATER- AND OIL-REPELLENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 撥水撥油剤組成物

(57) Abstract: A water- and oil-repellent composition excellent in endurance, safety and environmental conservation, which comprises a polymer (A) comprising repeating units derived from a polyfluoroalkyl-bearing (meth)acrylate, those derived from an alkyl (meth)acrylate wherein the alkyl group has 1 to 12 carbon atoms, those derived from an alkyl (meth)acrylate wherein the alkyl group has 16 to 22 carbon atoms, and those derived from a specific compound bearing a blocked isocyanate group, an aqueous medium (B), and a surfactant (C) at a (A):(B):(C) mass ratio of 100:100-500:1-10.

(57) 要約:

耐久性に優れ、安全性、環境保全性に優れる撥水撥油剤組成物の提供。

ポリフルオロアルキル基を有する (メタ) アクリレートに基づく重合単位、炭素数が 1 ~ 12 であるアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートに基づく重合単位、炭素数が 16 ~ 22 であるアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートに基づく重合単位、及びブロック化イソシアネート基を有する特定の化合物に基づく重合単位、を含有する重合体 (A)、水系媒体 (B) 及び界面活性剤 (C) を含有し、かつ (A) / (B) / (C) の質量比が 100 / 100 ~ 500 / 1 ~ 10 である撥水撥油剤組成物。

WO 02/088272 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特  
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 撥水撥油剤組成物

技術分野

本発明は、被処理物に耐久性に優れる撥水撥油性を付与でき、安全性や環境保全性に優れる撥水撥油剤組成物に関する。

技術背景

一般に、繊維製品や紙製品等を撥水撥油剤組成物で処理し、それらの表面に撥水撥油性や耐水耐油性を付与する技術が、日常衣料、スポーツ衣料、傘、テント、インテリア用品、包装紙等産業資材等の分野で広く使用されている。

撥水撥油剤組成物としては、ポリフルオロアルキル基（以下、 $R^f$ 基と記す。）を有するモノマに基づく重合単位を含有する重合体を、水又は水と有機溶媒の混合溶媒（以下、水系媒体という。）に分散させた水性分散液が知られている。

このような水性分散液の製造方法として、 $R^f$ 基を有するモノマを乳化重合させる方法や $R^f$ 基を含有する重合体を水系媒体中で乳化剤を用いて乳化分散する方法が知られている。得られた水性分散液には、必要に応じて種々の添加剤が配合される。

これまで、撥水撥油性の向上、洗濯や摩擦に対する耐久性の向上、耐水圧や耐油性の改良について、種々の撥水撥油剤組成物の検討実施されている。また、ポリエステル、ナイロン、アクリル等の合成繊維、綿、ウール、絹等の天然繊維等に対する適応性を向上させる検討も実施され、モノマ、界面活性剤、有機溶媒等について種々の提案がある。

近年、環境保全性、安全衛生性の点から有機溶媒を使用する撥水撥油剤

組成物から水系媒体を使用した撥水撥油剤組成物への転換が進んでいる。また、撥水撥油剤組成物がハロゲン原子（ただし、フッ素原子を除く。）を有する重合単位を含有する重合体を含有しない撥水撥油剤組成物の開発が望まれている。

さらに、経済性の点から少量で撥水撥油性、耐水耐油性が付与できる撥水撥油剤組成物、低い熱処理温度で撥水撥油効果の発現する撥水撥油剤組成物、加工条件の影響が小さく製品歩留りが高い撥水撥油剤組成物の開発が要望されている。また、多様化する顧客ニーズに対応する撥水撥油剤組成物が求められている。例えば、水を使用するドライクリーニングシステムの普及、家庭へのタンブラー乾燥機の普及に伴い、水を用いた洗濯及びタンブラー乾燥時にも撥水撥油性の耐久性に優れる撥水撥油剤組成物の開発が望まれている。このような耐久性向上のために、R<sup>1</sup>基を有する（メタ）アクリレートと塩化ビニルや塩化ビニリデン等を共重合して得た撥水撥油剤組成物に、メチロールメラミン樹脂やブロック化イソシアネート樹脂等のバインダーとその触媒とを併用する処理方法が広く用いられている。しかし、前述の有機塩素化合物の環境への影響の懸念や加工処方の煩雑性、加工布の硬い風合い、経済性等の点で充分満足できるものでなかった。

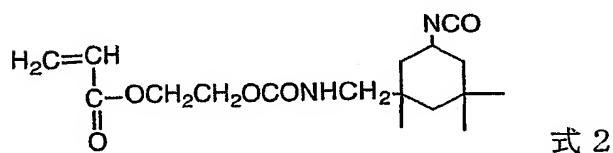
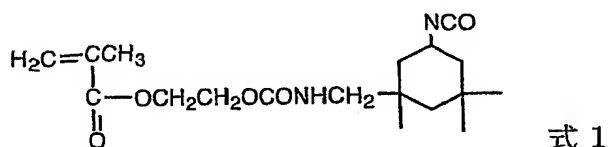
また、メチロールメラミン樹脂はホルマリンを発生するので環境安全性の点で好ましくなく、ブロック化イソシアネート樹脂が被処理物を黄色く着色するので適用範囲が限られていた。さらに、これらのバインダを併用すると、加工時の希釈液の安定性が低下したり、樹脂の沈降やゲル状物の発生し被処理物を汚染する等のトラブルの原因になることがあった。

本発明の目的は、安全性、環境保全性に優れ、洗濯耐久性に優れる撥水撥油剤組成物を提供することである。

## 発明の開示

本発明は、下記重合体（A）、水系媒体（B）及び界面活性剤（C）を含有し、かつ（A）／（B）／（C）の質量比が100／100～500／1～10であることを特徴とする撥水撥油剤組成物を提供する。

重合体（A）：（1）ポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートに基づく重合単位、（2）炭素数が1～12であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに基づく重合単位、（3）炭素数が16～22であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに基づく重合単位及び（4）2-イソシアネートエチルメタクリレート、下記式1の1, 3, 3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルメタアクリレート及び下記式2の1, 3, 3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルアクリレートからなる群から選ばれる1種以上の化合物であり、かつイソシアネート基がブロック化された化合物に基づく重合単位、を含有する共重合体。



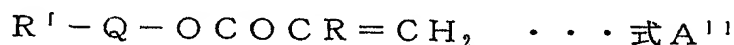
#### 発明を実施するための最良の形態

本明細書において、アクリレートとメタクレートとを総称して（メタ）アクリレートと記す。（メタ）アクリルアミド等の表記においても同様で

ある。

本発明における重合体 (A) は、(1) R' 基を有する (メタ) アクリレート (a') に基づく重合単位、を含有する重合体である。

R' 基を有する (メタ) アクリレート (以下、モノマ a' という。) とは、R' 基を有するアルコールと (メタ) アクリル酸のエステルである。モノマ a' としては、下記式 A' 1' で表される化合物が好ましい。ただし、式 A' 1' において、R' は R' 基、Q は 2 価有機基、R は水素原子又はメチル基を示す。

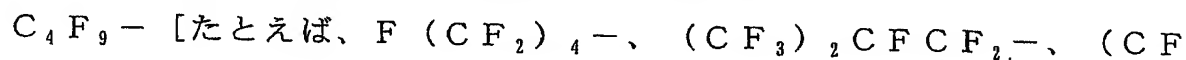


式 A' 1' における R' は、水素原子の 2 個以上がフッ素原子に置換されたアルキル基が好ましい。R' の炭素数は 2 ~ 20 が好ましく、特に 6 ~ 16 がより好ましい。R' は、直鎖構造でも分岐構造でもよく、直鎖構造がより好ましい。分岐構造の場合には、分岐部分が R' の末端部分に存在し、かつ、炭素数 1 ~ 4 程度の短鎖が好ましい。R' 中には、エーテル性酸素原子又はチオエーテル性硫黄原子が含まれてもよい。R' の末端部分の構造としては、 $-C F_2 C F_3$ 、 $-C F (C F_3)_2$ 、 $-C F_2 H$ 、 $-C F H_2$  等が挙げられ、 $-C F_2 C F_3$  が好ましい。

R' 中のフッ素原子の数は、 $[(R' \text{ 中のフッ素原子数}) / (R' \text{ と同一炭素数のアルキル基中に含まれる水素原子数})] \times 100 (\%)$  で表現した場合に、60% 以上が好ましく、80% 以上がより好ましく、100% が最も好ましい。100% の場合の R' はペルフルオロアルキル基である。

ペルフルオロアルキル基の炭素数は、2 ~ 20 が好ましく、特に 6 ~ 16 が好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数が少ないと撥水性能及び撥油性能が低下する傾向となり、ペルフルオロアルキル基の炭素数が多いとモノマ a' の取扱いが困難になるおそれがある。

R' の具体例としては、以下の基が挙げられる。



3)  $_3\text{C}-$ 、又は  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}-$  等の異性体構造のいずれか基]  
 $\text{C}_5\text{F}_{11}-$  [たとえば、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5-$  等]、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-$  [たとえば、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6-$  等]、 $\text{C}_7\text{F}_{15}-$  [たとえば、 $\text{F}(\text{CF}_2)_7-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4-$  等]、 $\text{C}_8\text{F}_{17}-$  [たとえば、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8-$  等]、 $\text{C}_9\text{F}_{19}-$  [たとえば、 $\text{F}(\text{CF}_2)_9-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6-$  等]、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}-$  [たとえば、 $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}-$  等]、 $\text{C}_{12}\text{F}_{25}-$  [たとえば、 $\text{F}(\text{CF}_2)_{12}-$  等]、 $\text{C}_{13}\text{F}_{27}-$  [たとえば、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8-$  等]、 $\text{C}_{14}\text{F}_{29}-$  [たとえば、 $\text{F}(\text{CF}_2)_{14}-$  等]、 $\text{C}_{16}\text{F}_{33}-$  [たとえば、 $\text{F}(\text{CF}_2)_{16}-$  等] 等。

$\text{R}'$  が、エーテル性酸素原子又はチオエーテル性硫黄原子を有する場合の具体例としては、以下の基が挙げられる。

$\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_{1\sim 5}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1\sim 5}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1\sim 5}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{SCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{S}]_{1\sim 5}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{S}]_{1\sim 5}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S})_{1\sim 5}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S})_{1\sim 5}\text{CF}_2\text{CF}_2-$  等。

特に、 $\text{R}'$  としては、直鎖状のペルフルオロアルキル基が好ましい。

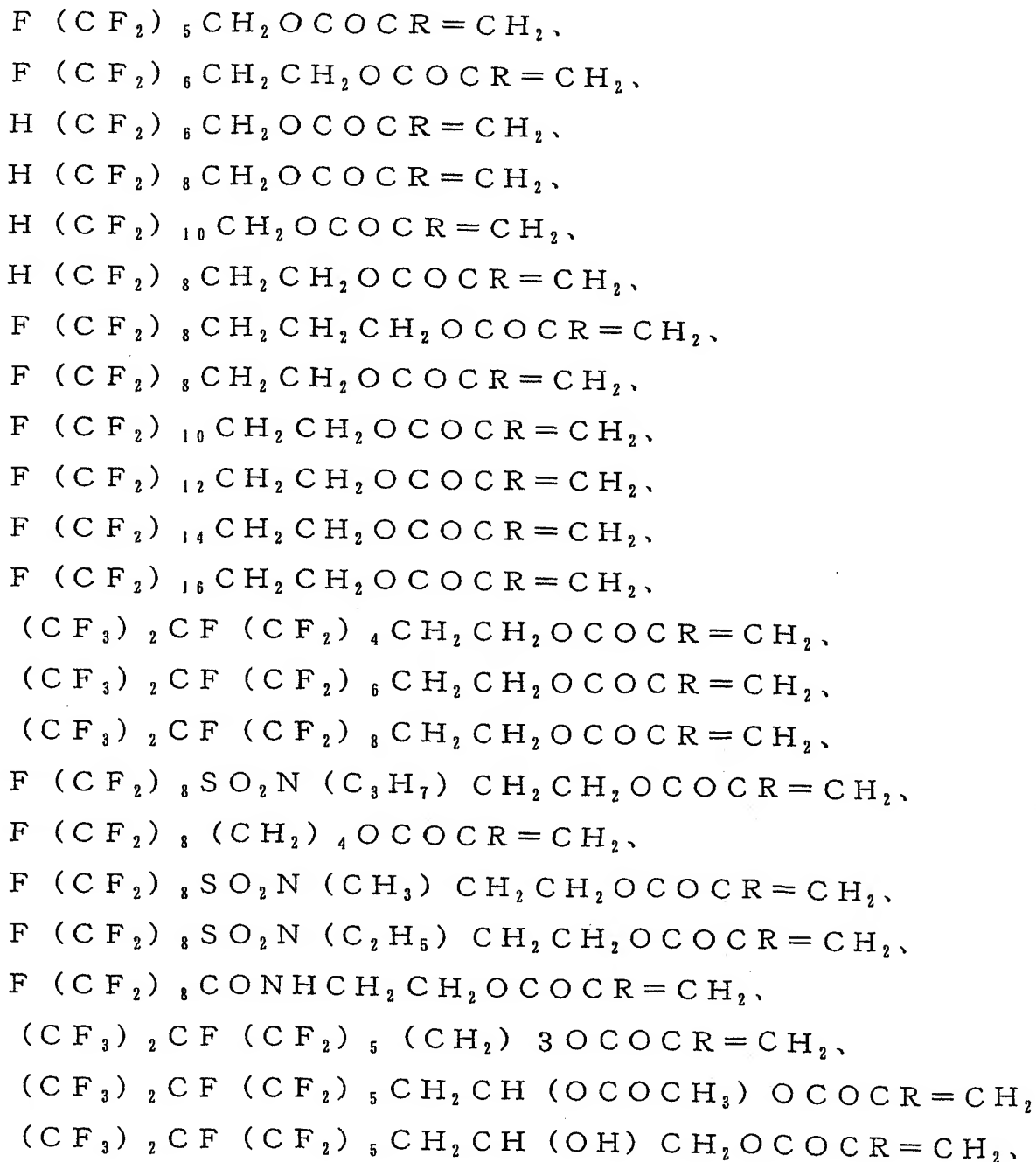
式  $a^{11}$  における  $\text{Q}$  としては、 $-(\text{CH}_2)_{p+q}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CONR}^a(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{OCONR}^a(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{SO}_2\text{NR}^a(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}(\text{OCOR}^a)(\text{CH}_2)_q-$  等が好ましい。ただし、 $\text{R}^a$  は水素原子又はアルキル基を示す。また、 $p$  及び  $q$  は独立に 0 以上の整数、 $p+q$  は 1~22 の整数である。

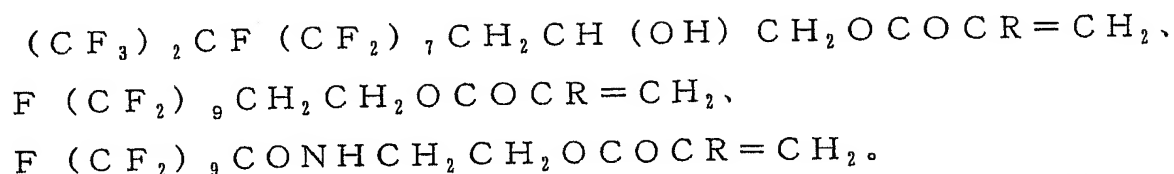
好ましくは、 $-(\text{CH}_2)_{p+q}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p\text{CONR}^a(\text{CH}_2)_q-$  又は  $-(\text{CH}_2)_p\text{SO}_2\text{NR}^a(\text{CH}_2)_q-$  であり、 $q$  が 2 以上で、 $p+q$  が 2



～6である。より好ましくは、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基又はヘキサメチレン基である。

モノマ a' の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、R は水素原子又はメチル基を示す。





本発明における重合体 (A) 中には、モノマ  $a^1$  に基づく重合単位を 1 種単独又は 2 種以上を含んでもよい。2 種以上を含む場合、炭素数の異なる  $R^1$  を有するモノマ  $a^1$  に基づく重合単位が好ましい。

本発明において重合体 (A) は、(1) モノマ  $a^1$  とともに、(2) 炭素数が 1 個から 12 個であるアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート (以下、モノマ  $a^2$  という。) に基づく重合単位、(3) 炭素数が 16 個から 22 個であるアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート (以下モノマ  $a^3$  という。) に基づく重合単位及び (4) 2-イソシアネートエチルメタクリレート、1, 3, 3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチル (メタ) アクリレートからなる群から選ばれる 1 種以上の化合物であり、かつイソシアネート基がブロック化された化合物 (以下モノマ  $a^4$  という。) に基づく重合単位、を含有する。

モノマ  $a^2$  としては、不飽和結合を 1 個有するモノマが好ましい。モノマ  $a^2$  は 1 種単独でも 2 種以上を併用してもよい。

モノマ  $a^2$  の具体例としては、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、エチレングリコールビス (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールビス (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールビス (メタ) アクリレート等が挙げられる。

モノマ  $a^3$  としては、不飽和結合を 1 個有するモノマが好ましい。モノマ

$a^2$ は1種単独又は2種以上を併用してもよい。モノマ $a^3$ の具体例としては、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

モノマ $a^4$ は、イソシアネート基がブロック化された構造を持つモノマである。イソシアネート基のブロック化に使用する化合物の具体例としては、2-ブタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、フェノール、メタノール、ジエチルマロネート、重亜硫酸塩、ピラゾール、3-メチルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、インダゾール等が挙げられる。

好ましくは、安定性や反応性の点から2-ブタノンオキシム、アセト酢酸エチル、ジエチルマロネート、ピラゾール、3-メチルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾールが好ましく、最も好ましくは2-ブタノンオキシム、3-メチルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾールである。

本発明において、重合体（A）は、モノマ $a^1$ 、モノマ $a^2$ 、モノマ $a^3$ 、モノマ $a^4$ 以外にその他のモノマ（以下、モノマ $a^5$ という。）に基づく重合単位を含有してもよい。モノマ $a^5$ の具体例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン等のオレフィン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のフルオロオレフィン、酢酸ビニル等の有機酸ビニルエステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、（メタ）アクリルアミド、置換（メタ）アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート、アジリジニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールビス（メタ）アクリレート、ポリジメチルシロキサン基を有する（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアルキルエステル、N-置換アミノアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

好ましくは、グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールビス（メタ）アクリレートである。

重合体（A）における各重合単位の含有割合は、モノマ  $a^1$  に基づく重合単位／モノマ  $a^2$  に基づく重合単位／モノマ  $a^3$  に基づく重合単位／モノマ  $a^4$  に基づく重合単位が質量比で  $40 \sim 80 / 15 \sim 40 / 3 \sim 15 / 2 \sim 10$  が好ましい。より好ましくは、モノマ  $a^1$  に基づく重合単位／モノマ  $a^2$  に基づく重合単位／モノマ  $a^3$  に基づく重合単位／モノマ  $a^4$  に基づく重合単位が質量比で  $50 \sim 70 / 20 \sim 38 / 4 \sim 10 / 3 \sim 8$  である。

重合体（A）がモノマ  $a^5$  に基づく重合単位を含有する場合は、モノマ  $a^1$  に基づく重合単位／モノマ  $a^2$  に基づく重合単位／モノマ  $a^3$  に基づく重合単位／モノマ  $a^4$  に基づく重合単位／モノマ  $a^5$  に基づく重合単位は質量比で  $40 \sim 80 / 15 \sim 35 / 5 \sim 15 / 2 \sim 10 / 0.5 \sim 10$  が好ましい。より好ましくは、モノマ  $a^1$  に基づく重合単位／モノマ  $a^2$  に基づく重合単位／モノマ  $a^3$  に基づく重合単位／モノマ  $a^4$  に基づく重合単位／モノマ  $a^5$  に基づく重合単位は質量比で  $50 \sim 70 / 20 \sim 38 / 4 \sim 10 / 3 \sim 6 / 1 \sim 5$  である。

本発明における水系媒体（B）は、水又は水と水溶性溶媒との混合溶媒が好ましい。水溶性溶媒としては、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選ばれる1種以上の溶媒が好ましい。水系媒体（B）としては、水又は水とプロ

ピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールからなる群から選ばれる1種以上の溶媒との混合溶媒が、撥水撥油性、保存安定性、安全性の点からより好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物において、水系媒体（B）の含有量は、質量比で重合体（A）／水系媒体（B）が100／100～500が好ましい。また、水溶性溶媒が含まれる場合には、水溶性溶媒の含有量は、重合体（A）／水溶性溶媒の質量比で100／0.1～50が好ましく、100／10～45がより好ましい。水溶性溶媒の含有量が少なすぎるとエマルションの凍結安定性が充分でないおそれがあり、多すぎると安全性、環境保全性から好ましくない。

本発明における界面活性剤（C）としては、ノニオン性界面活性剤が好ましい。また、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤又は両性界面活性剤の併用も好ましい。より好ましくは、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の併用である。

ノニオン性界面活性剤としては、下記界面活性剤c<sup>1</sup>～c<sup>6</sup>からなる群から選ばれる1種以上のノニオン性界面活性剤が好ましい。

界面活性剤c<sup>1</sup>：ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル又はポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテル、

界面活性剤c<sup>2</sup>：分子中に1個以上の炭素－炭素三重結合及び1個以上の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤、

界面活性剤c<sup>3</sup>：オキシエチレン鎖が2個以上連続して連なったポリオキシエチレン（以下、POEという。）鎖と、炭素数3以上のオキシアルキレン鎖が2個以上連続して連なった鎖とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤、

界面活性剤c<sup>4</sup>：分子中にアミノオキシド基を有するノニオン性界面活性剤、

界面活性剤  $c^5$  : ポリオキシエチレンモノ（置換フェニル）エーテルの縮合物又はポリオキシエチレンモノ（置換フェニル）エーテルからなるノニオン性界面活性剤、

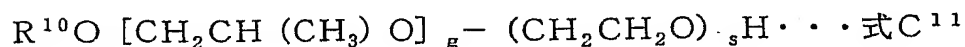
界面活性剤  $c^6$  : ポリオールの脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤  $c^1$  におけるアルキル基、アルケニル基又はアルカポリエニル基（以下、まとめて  $R^c$  基という。）は、炭素数 4～26 であるのが好ましい。 $R^c$  基は直鎖状又は分岐状が好ましい。分岐構造としては、2 級アルキル基、2 級アルケニル基又は 2 級アルカポリエニル基が好ましい。

$R^c$  基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ヘキサデシル基、ベヘニル基（ドコシル基）、及びオレイル基（9-オクタデセニル基）等が挙げられる。ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルがより好ましい。 $R^c$  基は 1 種単独で又は 2 種以上を併用してもよい。

界面活性剤  $c^1$  のポリオキシアルキレン（以下、POA という。）鎖は、POE 鎖及び／又はポリオキシプロピレン（以下、POP という。）鎖が 2 個以上連なった鎖が好ましい。POA 鎖は、1 種単独又は 2 種以上の POA 鎖を併用してもよい。2 種からなる場合には、それらの連なり方はブロック状であることが好ましい。

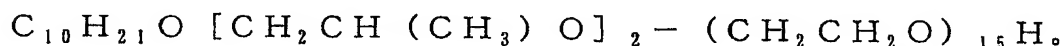
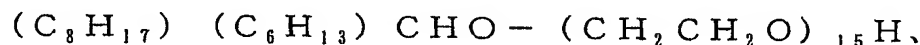
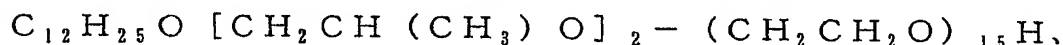
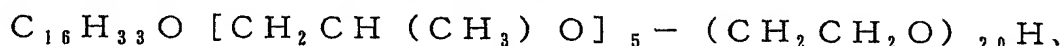
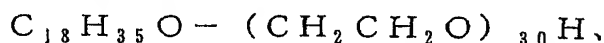
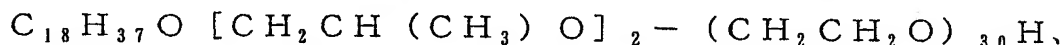
界面活性剤  $c^1$  としては、下記式  $C^{11}$  で表される化合物がより好ましい。



ただし、 $R^{10}$  は炭素数 8 以上のアルキル基又は炭素数 8 以上のアルケニル基、 $s$  は 5～50 の整数、 $g$  は 0 又は 1～20 の整数、を示す。 $g$  及び  $s$  が 2 以上である場合、式  $C^{11}$  中の POE 鎖と POP 鎖とはブロック状に

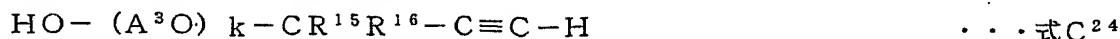
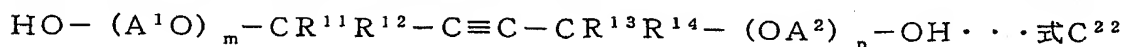
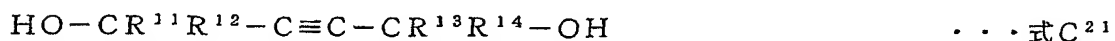
連結される。R<sup>10</sup>は直鎖構造又は分岐構造、sは10～30の整数、gは0又は1～10の整数、が好ましい。sが4以下又はgが21以上となると水に難溶性となり、水系媒体中に均一に溶解しないため撥水撥油剤組成物の被処理物への浸透性が低下する。sが51以上となると被処理物の撥水性が低下する。

式C<sup>11</sup>で表される化合物の具体例としては下記化合物が挙げられる。ただし、POE鎖とPOP鎖とはブロック状に連結される。



界面活性剤c<sup>2</sup>としては、分子中に1個の炭素-炭素三重結合、及び1個又は2個の水酸基を有する化合物であるノニオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤c<sup>2</sup>は、分子中にPOA鎖を有してもよい。POA鎖としては、POE鎖、POP鎖、POE鎖とPOP鎖とがランダム状に連なった鎖、又はPOE鎖とPOP鎖とがブロック状に連なった鎖、が挙げられる。

界面活性剤c<sup>2</sup>の具体例としては、下記式C<sup>21</sup>、下記式C<sup>22</sup>、下記式C<sup>23</sup>、又は下記式C<sup>24</sup>で表される化合物が好ましい。



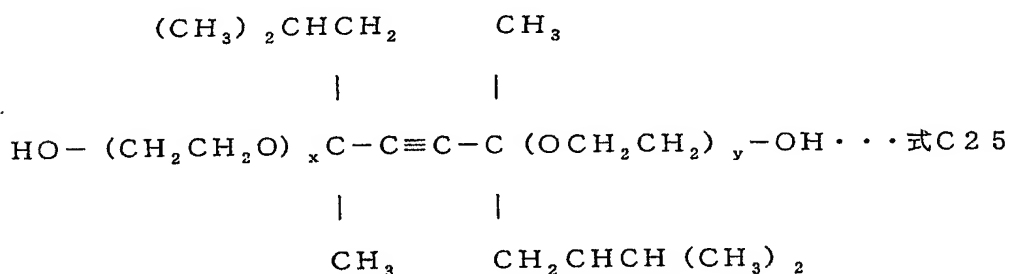
ただし、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、及びA<sup>3</sup>はそれぞれ独立にアルキレン基を示し、m及びnはそれぞれ0以上の整数、(m+n)は1以上の整数、kは1以上の

整数、を示す。m、n又はkがそれぞれ2以上である場合には、 $A^1$ 、 $A^2$ 、及び $A^3$ はそれぞれ1種単独で又は2種以上を併用してもよい。

$R^{11} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を示す。アルキル基としては炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基等が挙げられる。

POA鎖としては、POE鎖、POP鎖又はPOE鎖とPOP鎖とを含む鎖が好ましい。POA鎖の繰返し単位の数1～50が好ましい。

界面活性剤 $c^2$ としては、下記式 $C^{25}$ で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。ただし、x及びyはそれぞれ0又は1～30の整数を示す。式 $C^{25}$ で表わされるノニオン性界面活性剤は1種単独で又は2種以上を併用してもよい。



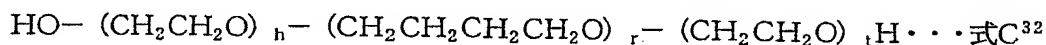
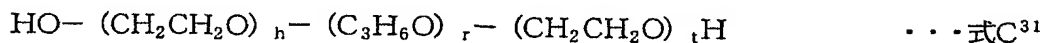
式 $C^{25}$ のノニオン性界面活性剤としては、x及びyが0、xとyとの和が平均1～4又はxとyとの和が平均10～30、であるノニオン性界面活性剤がより好ましい。

界面活性剤 $c^3$ における炭素数3以上のPOA鎖としては、ポリオキシテトラメチレン（以下、POTという。）及び／又はPOP鎖が好ましい。

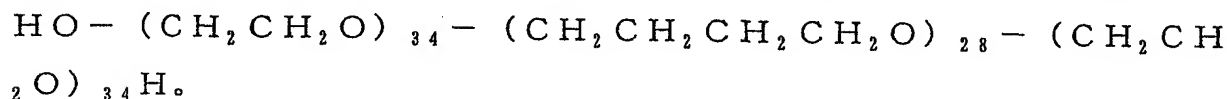
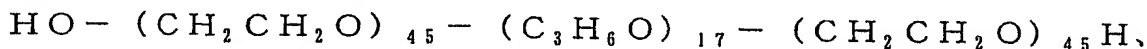
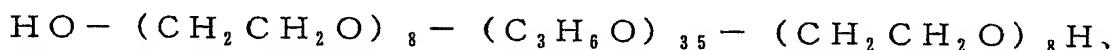
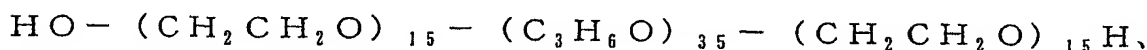
界面活性剤 $c^3$ としては、下式 $C^{31}$ 又は下式 $C^{32}$ で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。ここで、hは0又は1～200の整数、rは2～100の整数、tは0又は1～200の整数を示す。hが0である場合にはtは2以上の整数、tが0である場合にはhは2以上の整数である。 $-C_3$



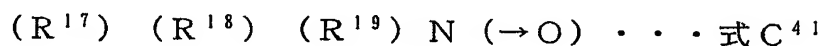
H<sub>2</sub>O-単位は、-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-でも、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-でも、-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-と-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-とが混在してもよい。POA鎖は、ブロック状である。



界面活性剤c<sup>3</sup>の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

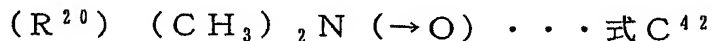


界面活性剤c<sup>4</sup>としては、下記式C<sup>41</sup>で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。



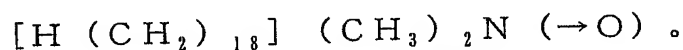
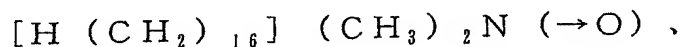
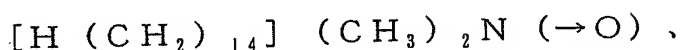
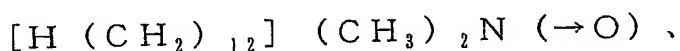
ここで、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>及びR<sup>19</sup>は、それぞれ独立に1価炭化水素基を示す。本発明においては、アミノオキシド(N→O)基を有する界面活性剤をノニオン性界面活性剤として扱う。界面活性剤c<sup>4</sup>は、1種単独で又は2種以上を併用してもよい。

界面活性剤c<sup>4</sup>としては、下記式C<sup>42</sup>で表されるノニオン性界面活性剤が、重合体(A)の分散安定性の点から好ましい。



R<sup>20</sup>は、炭素数6～22のアルキル基、炭素数6～22のアルケニル基、アルキル基(炭素数6～22)が結合したフェニル基又はアルケニル基(炭素数6～22)が結合したフェニル基、を示し、炭素数8～22のアルキル基又は炭素数8～22のアルケニル基が好ましい。

式C<sup>42</sup>で表されるノニオン性界面活性剤の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。



界面活性剤c<sup>5</sup>における置換フェニル基としては、1価炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基又はスチリル基で置換されたフェニル基がより好ましい。

界面活性剤c<sup>5</sup>としては、ポリオキシエチレンモノ（アルキルフェニル）エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ（アルケニルフェニル）エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ（アルキルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノ（アルケニルフェニル）エーテル、又はポリオキシエチレンモノ〔（アルキル）（スチリル）フェニル〕エーテルが好ましい。

ポリオキシエチレンモノ（置換フェニル）エーテルの縮合物又はポリオキシエチレンモノ（置換フェニル）エーテルの具体例としては、ポリオキシエチレンモノ（ノニルフェニル）エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ（ノニルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノ（オクチルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノ（オレイルフェニル）エーテル、ポリオキシエチレンモノ〔（ノニル）（スチリル）フェニル〕エーテル、ポリオキシエチレンモノ〔（オレイル）（スチリル）フェニル〕エーテル等が挙げられる。

界面活性剤c<sup>6</sup>におけるポリオールとは、グリセリン、ソルビタン、ソルビット、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンエーテル、ポリオキシエチレンソルビットエーテルを表わす。

界面活性剤 c<sup>6</sup>としては、オクタデカン酸とポリエチレングリコールとの 1 : 1 (モル比) エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルとオレイン酸との 1 : 4 (モル比) エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとオクタデカン酸との 1 : 1 (モル比) エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとオレイン酸との 1 : 1 (モル比) エステル、ドデカン酸とソルビタンとの 1 : 1 (モル比) エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの 1 : 1 又は 2 : 1 (モル比) エステル、オクタデカン酸とデカグリセリンとの 1 : 1 又は 2 : 1 (モル比) エステルが挙げられる。

本発明において、界面活性剤 (C) がカチオン性界面活性剤 c<sup>7</sup>を含む場合には、置換アンモニウム塩形のカチオン性界面活性剤を用いることが好ましい。置換アンモニウム塩形のカチオン性界面活性剤としては、窒素原子に結合する水素原子の 1 個以上が、アルキル基、アルケニル基又は末端が水酸基である POA 鎖で置換されたアンモニウム塩が好ましく、下記式 C<sup>71</sup>で表される化合物がより好ましい。



ただし、R<sup>21</sup>は、水素原子、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、炭素数 2 ~ 22 のアルケニル基又は末端が水酸基である POA 鎖であり、4 つの R<sup>21</sup>は同じでも異なってもよいが、R<sup>21</sup>の少なくとも一つはアルキル基である。X<sup>-</sup>は対イオンを示す。

R<sup>21</sup>は炭素数 6 ~ 22 の長鎖アルキル基又は炭素数 6 ~ 22 の長鎖アルケニル基が好ましい。R<sup>21</sup>が長鎖アルキル基以外のアルキル基である場合には、メチル基又はエチル基が好ましい。R<sup>21</sup>が POA 基である場合には、POE 基が好ましい。X<sup>-</sup>としては、塩素イオン、エチル硫酸イオン、又は酢酸イオンが好ましい。

式 C<sup>71</sup>で表わされる化合物としては、モノオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、モノオクタデシルジメチルモノエチルアンモニウムエ

チル硫酸塩、モノ（オクタデシル）モノメチルジ（ポリエチレングリコール）アンモニウムクロリド、ジ（牛脂アルキル）ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルモノココナッツアミン酢酸塩等が挙げられる。

本発明において、界面活性剤（C）が両性界面活性剤  $c^8$  を含む場合には、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類又は酢酸ベタイン等形の両性界面活性剤が好ましい。両性界面活性剤  $c^8$  の具体例としては、ドデシルベタイン、オクタデシルベタイン、ドデシルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

界面活性剤（C）の含有量は、重合体（A）／界面活性剤（C）の質量で  $100/1 \sim 10$  であり、 $100/3 \sim 8$  が好ましい。界面活性剤（C）の含有量が少なすぎるとエマルジョンの安定性が低下し、多すぎると撥水撥油性能の耐久性が低下したり染色堅牢度が損われる。

界面活性剤（C）として、カチオン性界面活性剤  $c^7$  及び／又は両性界面活性剤  $c^8$  を使用する場合には、ノニオン性界面活性剤  $c^1 \sim c^6$  を併用することが好ましい。カチオン性界面活性剤及び／又は両性界面活性剤の含有量は、質量比で重合体（A）／カチオン性界面活性剤が  $100/0.1 \sim 2$  が好ましく、重合体（A）／両性界面活性剤が  $100/0.1 \sim 2$  が好ましい。含有量が多すぎる場合には染色加工助剤との併用性が低下する。

本発明における重合体（A）の製造方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が使用できるが、乳化重合法がより好ましい。乳化重合法では、重合開始剤、連鎖移動剤を加えた水系媒体中で、界面活性剤（C）の存在下にモノマ  $a^1$ 、モノマ  $a^2$ 、モノマ  $a^3$  及びモノマ  $a^4$  を共重合させることが好ましい。

重合開始剤は、水溶性又は油溶性の重合開始剤が好ましく、アゾ系開始剤、過氧化物系開始剤、レドックス系開始剤等の汎用の開始剤が重合温度

に応じて使用できる。重合開始剤としては、水溶性開始剤が好ましく、特にアゾ系化合物の水溶性塩がより好ましい。重合温度は特に限定されないが、20～150℃が好ましい。

連鎖移動剤としては、芳香族系化合物又はメルカプタン類が好ましく、アルキルメルカプタン類がより好ましい。具体例としては、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ステアリルメルカプタン又は $\alpha$ -メチルスチレンダイマ $\text{CH}_2=\text{CPhCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ （ただし、Phはフェニル基を示す。）等が挙げられる。

本発明において、乳化重合開始前に、モノマ、界面活性剤及び水系媒体からなる混合物を、ホモミキサー又は高圧乳化機等で混合分散（前乳化ともいう。）することも好ましい。重合開始前に重合混合物をあらかじめ混合分散すると、最終的に得られる重合体（A）の重合収率が向上するので好ましい。

重合体（A）は、水系媒体中に粒子として分散させることが好ましい。水系媒体中に分散させた重合体（A）の平均粒子径は10～1000nmが好ましく、10～300nmがより好ましく、10～200nmが最も好ましい。平均粒子径が10 $\mu\text{m}$ 未満では、安定な分散液を得るために多量の界面活性剤が必要であり、被処理物の撥水撥油性が低下したり、染色された布帛類を処理すると色落ちする。平均粒子径が1000nm超では、水系媒体中で分散粒子が安定でなく沈降する。なお、平均粒子径は、動的光散乱装置、電子顕微鏡等により測定される。

本発明の撥水撥油剤組成物には、種々の添加剤を含有してもよい。この添加剤としては、重合体（A）とは異なる、重合体エクステンダー、撥水剤、撥油剤、架橋剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤、ステインブロッカー、難燃剤、防虫剤等が挙げられる。

本発明の撥水撥油剤組成物は、有機ハロゲン原子（ただし、フッ素原子

を除く。)を有する重合単位を含有する重合体及び／又は有機ハロゲン化合物(ただし、有機フッ素化合物を除く。)を含有しないのが好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物中の固形分の量は10～40質量%が好ましく、エマルジョンの保存安定性や輸送コスト等の見地から15～30質量%がより好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物が適用される被処理物としては、単繊維、複合繊維、布地、カーペット等の繊維織物、毛皮等の皮革製品、紙、木、プラスチック、ガラス、金属、金属酸化物、石綿、レンガ、セメント等の窯業製品等が挙げられ、特に繊維織物に適用することが好ましい。

繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹等の天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維等の無機繊維、又はこれらの混合繊維の織物が挙げられる。

本発明の撥水撥油剤組成物は、目的や用途等に応じて任意の濃度に希釈し、被処理物に塗布させる。被処理物への塗布方法は、被処理物の種類や組成物の調製形態等に応じて、任意の方法が採用されうる。たとえば、浸漬塗布法では、撥水撥油剤組成物の希釈溶液に被処理物が浸漬され塗布された後、処理物が乾燥される。浸漬時、必要ならば適当な架橋剤を併用し、高温でキュアリング処理を行うことも好ましい。

例えば、衣料用のナイロン、ポリエステルや綿等繊維織物を処理する場合に、織物の風合いを保ちながら適度な撥水撥油性を得るため及び経済性から、処理浴中の不揮発分濃度は0.1～3質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。また、繊維表面で撥水撥油剤がフィルム形成し十分に接着させるため、次いで80～200℃で、30～300秒間の乾燥及びキュアリング等の熱処理を行うことが好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物は、被処理物に耐久性に優れた撥水撥油性を

付与でき、被処理物の黄変や風合いの粗硬化を引起こさない。また、従来の処方に比較して加工処方が簡便で、加工浴の安定性にも優れ、取り扱いが容易で経済性にも優れる。

### 実施例

以下の重合例及び実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されない。例 1～5 が実施例であり、例 6～17 が比較例である。なお、加工処理液の作成、撥水撥油性評価布の作成、加工浴安定性評価、撥水性評価、撥油性評価、耐洗濯性評価、黄変評価及び風合い評価は以下の方法によった。

#### 〔加工処理液の作成〕

撥水撥油剤組成物を水道水を用いて不揮発分濃度が 1 質量%となるように調製したものを加工処理液とした。比較例としては、市販のフッ素系撥水撥油剤とメチロールメラミン型樹脂（架橋剤）とその触媒、及び市販のフッ素系撥水撥油剤と市販のブロック化イソシアネート型架橋剤（樹脂）の 2 つの加工処理液についても同様に作成した。

#### 〔撥水撥油性評価布の作成〕

未染色、シルケット加工済みの綿（100%）ブロード布を加工処理液に浸漬し、ウェットピックアップを 70 質量%となるように 2 本のゴムローラーの間で布を絞った。処理された布を 110℃で 60 秒間乾燥し、ついで 170℃で 90 秒間熱処理し評価布を作成した。また、染色及びフィックス剤で処理されたナイロンタスラン布の場合には、ウェットピックアップを 60 質量%とした以外は綿（100%）ブロード布と同様にして評価布を作成した。

#### 〔加工浴安定性評価〕

加工処理液と同様に評価液を調製した。各評価液を 100 mL ずつガラス製サンプルビンにに入れて、40℃の恒温試験機に静置し、24 時間後の

評価液の状態を目視で評価した。

〔撥水性評価〕

J I S - L 1 0 9 2 1 9 9 2 のスプレー試験により行い、表 1 に示す撥水性ナンバーで表した。それぞれの中間の撥水性ナンバーを示すものについては上付きの+及び-の符号をつけ、+が良いもの、-が劣るものを示した。

〔表 1〕

撥水性ナンバ ー	状態
1 0 0	表面に付着湿潤がないもの
9 0	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
8 0	表面に部分的に湿潤を示すもの
7 0	表面に湿潤を示すもの
5 0	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

〔撥油性評価〕

A A T C C - T e s t M e t h o d 1 1 8 - 1 9 9 7 により行い、表 2 に示す撥油性ナンバーで表した。



[表 2]

撥油性 ナンバー	試験溶液	表面張力 mN/m (25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジオール 65部	29.6
1	ノヘキサデカン 35部	
0	ヌジオール	31.2
	1におよばないもの	—

## [耐洗濯性評価]

J I S L 1 0 9 2 : 1 9 9 8 5.2 a) 3) C法に従い、綿ブロード布については家庭洗濯5回相当、ナイロンタスラン布については10回相当の洗濯を行った（それぞれ、HL-5、HL-10という。）。洗濯には大栄科学精器社製全自動繰り返し洗濯試験機AWS-30、洗剤には花王社製アタック、を用いた。洗濯後は、風乾及び試験用ピンテーターを用いて加熱乾燥を行った。風乾は、温度25℃、湿度60%RHで一晩行った。加熱乾燥は、75℃、5分間行った。洗濯前及び洗濯後の撥水性、撥油性を評価した。洗濯後については風乾での評価と加熱乾燥後（条件75℃、5分間乾燥）の撥水撥油性を評価した。

## [黄変評価]

撥水撥油性評価布と同様にして未染色、シルケット加工済みの綿(100%)ブロード布の加工を行い、これらの変色の具合を目視で評価した。

## [風合い評価]

撥水撥油性評価布と同様にして未染色、シルケット加工済みの綿(100%)ブロード布及び染色、フィックス処理済みナイロンタフタ布の加工を行い、官能試験により風合いを評価し、表3の5段階評価で示した。

[表3]

評価	風合い
5	未処理布より柔らかく感じる
4	未処理布よりやや柔らかく感じる
3	未処理布と変わらない
2	未処理布よりやや硬く感じる
1	未処理布より硬く感じる

## [重合例]

1 Lのガラス製ビーカに、ペルフルオロアルキルエチルアクリレート [ $F(CF_2)_nCH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $n$ が6~16の混合物で、 $n$ の平均値は9である。純度93.6質量%。以下FAという。]の158.7 g、ブチルメタクリレートの97.2 g、ステアリルアクリレートの13.5 g、2-ブタノンオキシムでイソシアネート基がブロック化された2-イソシアネートエチルメタクリレートの10.8 g、ドデシルメルカプタン(DOSH)の0.8 g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル(エチレンオキシサイドの平均付加モル数30)(日本油脂社製、ノニオンE230)の10.8 g、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体(日本油脂社製、プロノン204)の1.4 g、4,7-ビスポリオキシエチレンオキシ-2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン(Air Products and Chemical Inc. 社製、サーフィノール485)の1.4 g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド(純度63%)の4.3 g、ジプロピレングリコールの10.8 g、イオン交換水の389.9 g、酢酸の1.9 gを投入した。

このビーカを湯浴中で50℃に加熱し、内容物をホモミキサー(特殊機

化社製、TKホモミクサーMK2)を用いて混合し混合液を得た。この混合液を50℃に保ちながら高圧乳化器(APVゴーリン社製、LAB60-10TBS)を用い、圧力40MPaで乳化した。

得られた乳化液の698.8gを1Lのオートクレーブに移液し30℃以下に冷却した。2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン](和光純薬社製、VA-061)の1.2gを加えた後に気相を窒素置換した。攪拌しながら温度を60℃に上げて8時間重合し、乳白色のエマルジョンを得た。

得られたエマルジョンをろ紙(アドバンテック社製、C-63)を用いて加圧ろ過した。加圧ろ過後のエマルジョンを120℃、4時間の条件で乾燥して求めた不揮発分濃度(以下、固形分濃度という)は35.0質量%、動的光散乱粒子径測定装置(大塚電子製、ELS-800)で測定した分散粒子の平均粒子径は125nmであった。エマルジョンをイオン交換水で濃度20%に調整しての撥水撥油剤組成物を得た。

#### [重合例2~9]

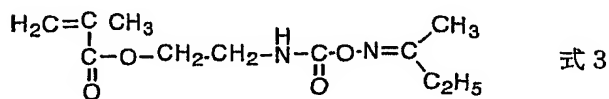
表4又は表5の原料組成を用いて、重合例1と同様にして撥水撥油剤組成物2~9を得た。原料の略号は以下の通り。

FA:上記ペルフルオロアルキルエチルアクリレート、

BMA:ブチルメタクリレート、StA:ステアシルアクリレート、

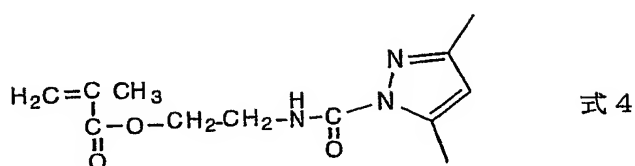
VMA-70:ステアシルメタクリレートとベヘニルメタクリレート混合物(日本油脂社製、ブレンマーVMA-70)。

MOI-BM:2-ブタノンオキシムでイソシアネート基がブロック化された2-イソシアネートエチルメタクリレート(下記式3の化合物)。

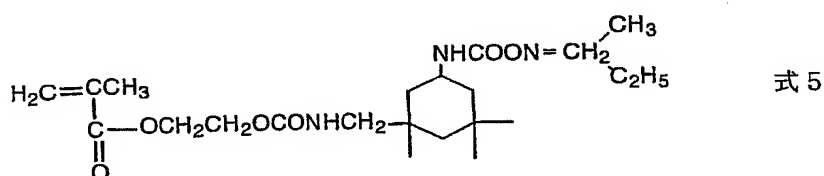


MOI-PY:3,5-ジメチルピラゾールでイソシアネート基がブロッ

ク化された 2-イソシアネートエチルメタクリレート（下記式 4 の化合物）。



V I - B M : 2-ブタノンオキシムでイソシアネート基がブロック化された 1, 3, 3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルメタアクリレート（下記式 5 の化合物）。



B M A A : N-ブトキシメチルアクリルアミド、P 2 0 4 : ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体（日本油脂社製、プロノン 2 0 4）、E 2 3 0 : ポリオキシエチレンオレイルエーテル（エチレンオキサイドの平均付加モル数 3 0）（日本油脂社製、ノニオン E 2 3 0）、S 4 8 5 : 4, 7-ビスポリオキシエチレン-2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン（Air Products and Chemical Inc. 社製、サーフィノール 4 8 5）、S T M A C : ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、S L S : ラウリル硫酸ナトリウム、D P G : ジプロピレングリコール、D o S H : ノルマルドデシルメルカプタン、V A - 0 6 1 : 2, 2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕（和光純薬社製）、V - 5 0 1 : 4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）（和光純薬社製）。

[表 4]

原料	重合例 1	重合例 2	重合例 3	重合例 4	重合例 5
FA	158.7	158.7	158.7	158.7	158.7
BMA	97.2	91.8	91.8	91.8	91.8
StA	13.5	13.5	13.5	—	—
VMA-70	—	—	—	—	13.5
GMA	—	5.4	5.4	5.4	5.4
MOI-BM	10.8	10.8	—	—	—
MOI-py	—	—	10.8	—	—
VI-BM	—	—	—	10.8	—
BMAA	—	—	—	—	—
P204	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
E230	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
S485	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
STMAC	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
SLS	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
酢酸	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG	108	108	108	108	108
水	389.9	389.9	389.9	389.9	389.9
D <sub>0</sub> SH	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
VA-061	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
V-501	—	—	—	—	—
粒子径 (μm)	125	132	140	115	151

[表 5]

原料	重合例 6	重合例 7	重合例 8	重合例 9
FA	158.7	158.7	158.7	159.0
BMA	105.3	—	91.8	91.9
StA	—	105.3	13.5	13.5
VMA-70	—	—	—	—
GMA	5.4	5.4	5.4	5.4
MOI-BM	10.8	10.8	—	10.8
MOI-py	—	—	—	—
VI-BM	—	—	—	—
BMAA	—	—	10.8	—
P204	1.4	1.4	1.4	1.4
E230	10.8	10.8	10.8	10.8
S485	1.4	1.4	1.4	1.4
STMAC	4.3	4.3	4.3	—
SLS	—	—	—	2.7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	—	0.7
酢酸	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG	108	108	108	108
水	389.9	389.9	389.9	392.1
DOSH	0.8	0.8	0.8	0.8
VA-061	1.2	1.2	1.2	—
V-501	—	—	—	1.2
粒子径 (μm)	125	263	180	204

## [例 1]

重合例 1 で得た撥水撥油剤組成物を用いて表 6 に示す処方により、加工性評価、加工浴安定性評価、撥水性評価、撥油性評価、耐洗濯性評価、黄

変評価及び風合い評価を実施した。結果を表 7 ～ 9 に記載した。

[例 2 ～ 17]

表 6 に示す撥水撥油剤組成物を用いて、表 6 に示す処方により、加工性評価、加工浴安定性評価、撥水性評価、撥油性評価、耐洗濯性評価、黄変評価及び風合い評価を実施した。結果を表 7 ～ 9 に記載した。比較例に使用した市販撥水撥油剤は以下の通り。

AG-480：旭硝子社製固形分濃度 20 % のフッ素系撥水撥油剤（有機塩素含有）アサヒガード AG-480、

TG-561：ダイキン社製固形分濃度 30 % のフッ素系撥水撥油剤（有機塩素含有）ユニダイン TG-561、

M-3：住友化学社製トリメチロールメラミン系架橋剤スミテックスレジン M-3、

触媒：住友化学社製メラミン樹脂用有機アミン系触媒ミテックスアクセレレーター、

BP-1.1：市販ブロック化イソシアネート架橋剤、明成化学工業社製メイカネート BP-1.1。

[表 6]

	撥水撥油剤組成物		M - 3 / 触媒	B P - 1 1
	種類	濃度	濃度	濃度
例 1	重合例 1	1%	—	—
例 2	重合例 2	1%	—	—
例 3	重合例 3	1%	—	—
例 4	重合例 4	1%	—	—
例 5	重合例 5	1%	—	—
例 6	重合例 6	1%	—	—
例 7	重合例 7	1%	—	—
例 8	重合例 8	1%	—	—
例 9	重合例 9	1%	—	—
例 1 0	重合例 8	1%	0.3% / 0.3%	—
例 1 1	重合例 8	1%	—	2%
例 1 2	A G - 480	1%	—	—
例 1 3	A G - 480	1%	0.3% / 0.3%	—
例 1 4	A G - 480	1%	—	2%
例 1 5	T G - 5 6 1	1%	—	—
例 1 6	T G - 5 6 1	1%	0.3% / 0.3%	—
例 1 7	T G - 5 6 1	1%	—	2%



[表 7]

	撥水撥油剤 組成物	撥水性/撥油性、綿ブロード布		
		初期	HL-5 風乾	HL-5 75℃乾燥
例 1	重合例 1	100/5	70+/2	80/2
例 2	重合例 2	100/5	80-/2	80+/3
例 3	重合例 3	100/5	70+/2	80+/2
例 4	重合例 4	100/5	70/1	80-/2
例 5	重合例 5	100/4	70+/2	80/2
例 6	重合例 6	100-/4	70-/1	70+/1
例 7	重合例 7	100-/4	70-/0	70/1
例 8	重合例 8	100-/4	50/1	70-/1
例 9	重合例 9	70/2	50/0	70-/1
例 11	重合例 8	100/4	70+/2	80/2
例 12	AG-480	100/4	50/0	50+/0
例 14	AG-480	100/4	80-/2	90/2
例 15	TG-561	100/5	50/1	50+/1
例 17	TG-561	100-/5	70/2	80/2

[表 8]

	撥水撥油剤 組成物	撥水性/撥油性、ナイロントスラン布		
		初期	HL-10 風乾	HL-10 75℃乾燥
例 1	重合例 1	100/5	70/3	100 <sup>-</sup> /4
例 2	重合例 2	100/5	70/3	100 <sup>-</sup> /4
例 3	重合例 3	100/5	70/3	100 <sup>-</sup> /4
例 4	重合例 4	100/5	70/2	80 <sup>+</sup> /3
例 5	重合例 5	100/4	70/2	90/4
例 6	重合例 6	100/4	70 <sup>-</sup> /3	80 <sup>+</sup> /3
例 7	重合例 7	100/4	70 <sup>-</sup> /1	80/2
例 8	重合例 8	100/5	50/0	50 <sup>+</sup> /0
例 9	重合例 9	80/2	0/0	50/0
例 10	重合例 8	100/5	80/2	90/3
例 11	重合例 8	100/5	70/1	80 <sup>+</sup> /3
例 12	AG-480	100/4	50/0	50/1
例 13	AG-480	100/5	80/3	100 <sup>-</sup> /3
例 14	AG-480	100/4	70/2	80 <sup>+</sup> /3
例 15	TG-561	100/5	50/0	50 <sup>+</sup> /0
例 16	TG-561	100/5	90/3	100 <sup>-</sup> /4
例 17	TG-561	100/5	70/3	90 <sup>-</sup> /4

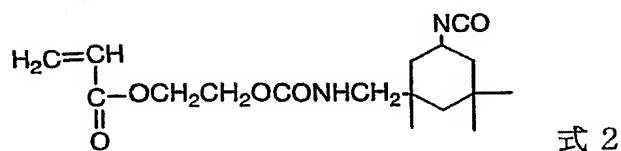
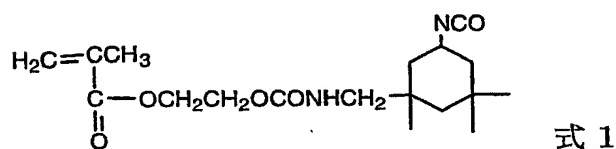
[表 9]

	撥水撥油剤 組成物	黄変性の有無	風合い	加工浴安定性
例 1	重合例 1	無	4	変化無し
例 2	重合例 2	無	3	変化無し
例 3	重合例 3	無	3	変化無し
例 4	重合例 4	無	3	変化無し
例 5	重合例 5	無	3	変化無し
例 6	重合例 6	無	3	変化無し
例 7	重合例 7	無	2	変化無し
例 8	重合例 8	無	3	変化無し
例 9	重合例 9	無	3	白濁
例 10	重合例 8	無	2	白濁
例 11	重合例 8	有り	2	一部沈降
例 12	AG-480	無	4	変化無し
例 13	AG-480	無	2	白濁
例 14	AG-480	有り	2	一部沈降
例 15	TG-561	無	2	変化無し
例 16	TG-561	やや有り	1	一部沈降
例 17	TG-561	有り	1	一部沈降

## 請 求 の 範 囲

1. 下記重合体 (A)、水系媒体 (B) 及び界面活性剤 (C) を含有し、かつ (A) / (B) / (C) の質量比が 100 / 100 ~ 500 / 1 ~ 10 であることを特徴とする撥水撥油剤組成物。

重合体 (A) : (1) ポリフルオロアルキル基を有する (メタ) アクリレートに基づく重合単位、(2) 炭素数が 1 ~ 12 であるアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートに基づく重合単位、(3) 炭素数が 16 ~ 22 であるアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートに基づく重合単位及び (4) 2-イソシアネートエチルメタクリレート、下記式 1 の 1, 3, 3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルメタアクリレート及び下記式 2 の 1, 3, 3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルアクリレートからなる群から選ばれる 1 種以上の化合物であり、かつイソシアネート基がブロック化された化合物に基づく重合単位、を含有する共重合体。



2. 前記撥水撥油剤組成物が、有機ハロゲン原子 (ただし、フッ素原子を除く。) を有する重合単位を含有する重合体及び / 又は有機ハロゲン化合

物（ただし、有機フッ素化合物を除く。）を含有しない請求項 1 に記載の撥水撥油剤組成物。

3. 前記水系媒体（B）が、水又は水とプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールからなる群から選ばれる 1 種以上の溶媒との混合溶媒である、請求項 1 または 2 に記載の撥水撥油剤組成物。

4. 前記界面活性剤（C）がノニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤の併用である、請求項 1、2 または 3 に記載の撥水撥油剤組成物。

5. 前記重合体（A）における（1）ポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートが、 $R^f-Q-OCOCR=CH_2$ （ $R^f$ は炭素数 2 ～ 20 のポリフルオロアルキル基であり、Q は 2 価有機基である。）で表される化合物である、請求項 1 ～ 4 に記載の撥水撥油剤組成物。

6. 前記重合体（A）において、（4）のイソシアネート基のブロック化に使用する化合物が、2-ブタノンオキシム、3-メチルピラゾールまたは 3,5-ジメチルピラゾールである、請求項 1 ～ 5 に記載の撥水撥油剤組成物。

7. 前記重合体（A）が、乳化重合法により製造されたものである請求項 1 ～ 6 に記載の撥水撥油剤組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03956

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/18, D06M15/277, D21H19/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/18, D06M15/277, D21H19/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 898011 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 February, 1999 (24.02.99), Claim 1; Par. Nos. [0020], [0031], [0032]; examples 1 to 3 & JP 11-92752 A Claim 1; Par. Nos. [0021], [0031], [0034]; examples 1 to 3	1-7
Y	JP 2001-107031 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Par. Nos. [0040], [0048]; examples 1 to 4 (Family: none)	1-7
Y	JP 2000-256302 A (Ishihara Chemical Co., Ltd.), 19 September, 2000 (19.09.00), Column 18, lines 1 to 2 (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 July, 2002 (09.07.02)Date of mailing of the international search report  
23 July, 2002 (23.07.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 C09K3/18, D06M15/277, D21H19/20

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 C09K3/18, D06M15/277, D21H19/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 898011 A1 (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 1999. 02. 24 Claim1, [0020], [0031], [0032], Example1-3 &JP 11-92752 A, 請求項1, 【0021】, 【0031】, 【0034】, 実施例1-3	1-7
Y	JP 2001-107031 A (旭硝子株式会社) 2001. 04. 17 【0040】, 【0048】, 例1-4 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2000-256302 A (石原薬品株式会社) 2000. 09. 19 第18欄第1-2行目 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 07. 02

国際調査報告の発送日

23.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
山田 泰之

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

